

10/510481

07 OCT 2004

PCT/JP 03/04534

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

09.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-107135

[ST.10/C]:

[JP2002-107135]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社三ツ星

REC'D 06 JUN 2003

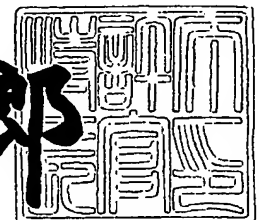
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3036692

【書類名】 特許願

【整理番号】 MBP18

【提出日】 平成14年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 47/06

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府羽曳野市河原城 6 7 6

 【氏名】 林 耕司

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府羽曳野市河原城 6 7 9

 【氏名】 北川 暁直

【特許出願人】

 【識別番号】 391008401

 【氏名又は名称】 株式会社 三ツ星

【代理人】

 【識別番号】 100100044

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 秋山 重夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 052331

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層チューブ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下である、ゴム相と結晶相からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）からなる外層と、

前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA70以上、HDD80以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドからなり、外層の内面に積層された内層とからなる多層チューブ。

【請求項2】 前記内層が、1～80重量%のフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と20～99重量%のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドからなる請求項1記載の多層チューブ。

【請求項3】 前記外層の表面に、J I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下である、ゴム相と結晶相からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA70以上、HDD80以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドとからなる非粘着層を積層した請求項1または2記載の多層チューブ。

【請求項4】 外層および内層が、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下である、ゴム相と結晶相からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と、硬度がJ I S K 7 2 1 5に基づき測定したHDA70以上、HDD80以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドからなり、かつ、外層の三元共重合体（B）の重量%が内層のそれより小さい多層チューブ。

【請求項5】 前記内層の厚さがチューブ全体の厚さの0.5～70%である請求項1～4いずれか記載の多層チューブ。

【請求項 6】 前記ゴム相がビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体である請求項 1 ～ 5 いずれか記載の多層チューブ。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は液体や気体を送るためのチューブとして用いられる多層チューブに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、産業の発展に伴い、耐薬品性、耐油性、耐溶剤性、耐熱性などに優れた柔軟なチューブが求められている。一方、この要望に沿う研究も種々行われており、例えば、本出願人は特開平 1 0 - 0 5 2 8 8 5、特開 2 0 0 1 - 1 9 3 6 5 9 においてフッ素ゴムやフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーを原料とする柔軟なチューブについて開示している。

【 0 0 0 3 】

特公平 0 2 - 3 6 3 6 5 に開示されている技術によれば、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは結晶相とゴム相からなり、その結晶相としてビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体やエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体などが用いられ、ゴム相としてはビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体などが用いられている。上記結晶相とゴム相は、謂所ブロック的に共重合した構造を有しており、結晶相の融点以下では、結晶相が物理的な架橋点となって成形体の強度を発現する。結晶相の融点以上で結晶は融解し、全体が流動状態になるので押出成形、射出成形、圧縮成形などの加熱成形加工を容易に行うことができ、種々形状の成形品を得ることができる。つまり、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは、機械的強度、耐薬品性が極めて優れており、また、一般のフッ素ゴムと異なりカーボン粉末、受酸剤、加硫剤等の添加剤を含まないので溶出が少ない上、透明性にも優れている。

【0004】

また、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーは、成形品に電離性放射線を照射することにより、フッ素ゴムなどに通常添加する架橋剤なしに架橋を行うことができ、この処理により更に強度、圧縮永久歪、耐熱温度などの物性が向上する。

【0005】

しかし、このフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの成形体表面は、タック性（相互にひっついたり、他の物に粘着しやすい性質）が有り、いろいろな使用上の問題を引き起こすことがある。

【0006】

このような問題に対して、本出願人は、特開2001-193659にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなる母材と、タック性の小さいフッ素樹脂材料からなる非粘着層とからなる多層チューブを開示している。しかし、前記非粘着層は前記母材に比べ硬いため、非粘着層を厚くすると全体として柔軟性が失われ、逆に非粘着層を薄くすると、送液、送気をする際に高い圧力をかけるとチューブが膨張したり、非粘着層の弾性率が低いためにしわが寄ったりする。

【0007】

さらに、本出願人は、特開平11-199739にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとフッ素樹脂材料とからなる共重合体とを加熱混練した材料を開示している。この複合体も耐圧性、柔軟性を同時に満たすものではない。従来のチューブの特性を維持しつつ、全体として耐圧性と柔軟性を同時にチューブに持たせることは技術的に相反するものである。チューブポンプ用チューブ、ピンチバルブ用チューブ、送液・送気用チューブ、またはプリンタ、プロッタ、ディスペンサ等の可動部をもつ機器の分野では、タック性が少なく、しかも、耐圧性と柔軟性を同時に持たせられるものが求められている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の多層チューブに比して柔軟性、耐薬品性を保ちつつ、チューブ内面のタック性がより少なく、全体として、送液、送気時の内圧に対する耐圧性をもつ多層チューブを提供することを技術課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の多層チューブは、硬度がJIS K 7215に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下である、ゴム相と結晶相の共重合からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）からなる外層と、前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と硬度がJIS K 7215に基づき測定したHDA70以上、HDD80以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドからなり、外層の内面に積層された内層とからなることを特徴としている（請求項1）。また、前記内層が、1～80重量%のフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と20～99重量%のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドであることが好ましい（請求項2）。さらに、前記外層の表面に、JIS K 7215に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下である、ゴム相と結晶相からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と、硬度がJIS K 7215に基づき測定したHDA70以上、HDD80以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドとからなる非粘着層を積層したものが好ましい（請求項3）。

【0010】

本発明の多層チューブの第2態様は、外層および内層が、硬度がJIS K 7215に基づき測定したHDA40以上、HDA70以下である、ゴム相と結晶相の共重合からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と、硬度がJIS K 7215に基づき測定したHDA70以上、HDD80以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドからなり、かつ、外層の三元共重合体（B）の重量パーセントが内層のそれより小さいことを特徴としている（請求項4）。

【0011】

前記内層の厚さがチューブ全体の厚さの0.5～70%であるものが好ましい（請求項5）。さらに、前記ゴム相がビニリデンフルオライドーヘキサフルオロ

プロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体であるものが好ましい（請求項6）。

【0012】

上記の硬度はJIS K 7215（1986）プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法に準拠して測定した値とする。デュロメータはA硬さ（HDA）、D硬さ（HDD）それぞれ高分子計器株式会社製を用いて、デュロメーター保持台に装着し、測定することができる。試料はたとえば2mmの厚さのプレスシートを4枚重ね合わせた物を用いて行う。

【0013】

【作用および発明の効果】

本発明の多層チューブ（請求項1）は、外層および内層ともに、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーを含んでいるため、二層間の溶着性は高く、過酷な条件下でも剥離することはない。

【0014】

内層は、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと、非粘着性のフッ素樹脂材料であるビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体とのブレンドであるため、チューブ内面のタック性を抑えることができ、かつ、送液、送気する流動体に対して耐熱性、耐油性、耐薬品性が優れている。さらに、前記ブレンドは弾性率が比較的高いため、曲げなどに強く、チューブの内層として用いる場合、しわが寄りにくい。つまり、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーからなる外層との組み合わせによって、流体や気体を送るためのチューブとして求められている柔軟性、耐圧性そして、耐久性を維持することができる。

【0015】

両層はともに、透明であり、双方を混合することでもその透明性を失うことはない。そのため、色素を加えることで用途に応じた着色多層チューブを製造することができる。また、カーボンを加えチューブ本体を黒くすることで、紫外線（光）硬化性流動体用の多層チューブを生成することができる。

【0016】

前記外層のフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（Ａ）としては、その結晶相としてはビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合、エチレンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン三元共重合、３，３，３ートリフルオロプロピレンー１，２ートリフルオロメチルー３，３，３ートリフルオロプロピレンー１またはパーフルオロアルキルビニルエーテルから選択された分子量３０００～４００００のポリマー鎖セグメントであり、そのゴム相としてはビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合またはパーフルオロアルキルビニルエーテルーテトラフルオロエチレンービニリデンフルオライド三元共重合から選択された分子量３０００～１２０００のポリマー鎖セグメントである。その結晶相とそのゴム相の重量比は５～６０：４０～９５である。

【００１７】

前記内層のブレンドは、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとして、上述したものが好ましい。また、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体は、その重合比がビニリデンフルオライド１０～３５モルパーセント、ヘキサフルオロプロピレン１０～３０モルパーセント、テトラフルオロエチレン３５～７０モルパーセントであるものが好ましい。

【００１８】

前記内層が、１～８０重量％の前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと２０～９９重量％の前記ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体とからなるブレンドである場合（請求項２）、柔軟性、耐圧性を維持し、かつタック性が小さいチューブができる。前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーが８０重量％超になると、タック性が高くなり、また、耐圧性も低くなる。

【００１９】

前記外層の表面に、ＪＩＳ Ｋ ７２１５に基づき測定したＨＤＡ４０以上、ＨＤＡ７０以下である、ゴム相と結晶相からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（Ａ）と、硬度がＪＩＳ Ｋ ７２１５に基づき測定したＨＤＡ７０以上、ＨＤＤ８０以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラ

フルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドとからなる非粘着層を積層した（請求項3）場合、非粘着層にもフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーが含まれているため、非粘着層と外層の間の溶着性は高い。さらに、チューブの表面の汚れ、多層チューブ周辺の他のものにくっつくなどを回避することができる。

【0020】

本発明の多層チューブの第2形態は、外層および内層が、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーと、ビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレンテトラフルオロエチレン三元共重合体のブレンドからなり、かつ、外層の三元共重合体の重量パーセントが内層のそれより小さいもの（請求項4）であるため、その二層間の溶着性は、さらに、高く、剥離することがない。さらに、外層のタック性も抑えることができるため、ほこり、ごみなどの汚れもつきにくい。

【0021】

前記内層の厚さがチューブ全体の厚さの0.5～70%であることで（請求項5）、柔軟性と耐久性、両方を備えた多層チューブができる。内層の厚さがチューブ全体の厚さの0.5%未満である場合、内層の強度が低下し、内層の接着が甘くなって剥離しやすくなる。さらに、チューブ全体としての耐圧性も低くなる。内層の厚さがチューブ全体の厚さの70%より大きい場合、チューブ全体として柔軟性が失われる。とくに、内層の厚さが外層の厚さの0.5～5%と薄い場合、柔軟性を損なわずに、タック性が小さくなる。そのためチューブポンプ、ピンチバルブ用などの柔軟性を要するチューブに好ましい。また、内層の厚さが外層の厚さの50～70%と厚い場合、柔軟性を保ちつつ、多大な耐圧性の向上が見込め、タック性も悪化しない。そのため送液・送気用などの可撓性と同時に耐圧性を要するチューブに好ましい。

【0022】

前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーのフッ素ゴム相がビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレンテトラフルオロエチレン三元共重合体である場合（請求項6）、その内層のブレンドを生成する際、双方の融点が近いいため、その混合が容易である。また、二層間の溶着性も非常に高い。

【0023】

【発明の実施の形態】

図 1 に本発明の多層チューブの一実施例を示す。多層チューブ 1 は外層 3 と内層 2 からなる。

【0024】

前記内層 2 の材料であるブレンドは、フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとフッ素系樹脂を加熱混練して混合する。加熱温度はフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーの融点、またはビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体の融点どちらか高い方以上で、熱分解しない温度で行うのが好ましい。

【0025】

多層チューブ 1 は、押出機により製造することができる。外層 3 の材料であるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーを溶融し、第 1 の押出機を用いて押出し、内層 2 の材料である前記ブレンドを溶融し、第 2 の押出機を用いて押出す。それぞれ共通の金型に押出し、合流部において外層 3 と内層 2 が溶着され、出口から押出される。それを水冷あるいは空冷により冷却し、引き取り機により引き取って製造するのが好ましい。

【0026】

フッ素ゴム系熱可塑性エラストマーおよびビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体は放射線により架橋する性質があるので、押出成形等により多層チューブ 1 を成形した後、放射線を照射して架橋させるのが好ましい。それにより機械的性質が改善される。放射線架橋に適した線量は、5～500 kGy の範囲が望ましい。5 kGy 以下では放射線架橋の効果が薄く、500 kGy 以上では材料の劣化を招くおそれがある。

【0027】

また、図 1 の想像線に示すように、外層にフッ素ゴム系熱可塑性エラストマーとビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体のブレンドを積層することもできる。この場合、チューブ同士またはチューブ周辺機器等とくっついたりすることを回避でき、また、チューブの汚れ等を抑えることができる。

【 0 0 2 8 】

【実施例】

[実施例 1]

[多層チューブの成形]

図 1 に示される多層チューブを実施例 1 として用いた。外層 3 のフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) としてダイエルサーモプラスチック T-530 を使用し、内層 2 のブレンドのビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体 (B) として THV-500G を使用した。内層 2 はフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) とビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体 (B) を 1 : 1 の割合で混合した。

【 0 0 2 9 】

図 2 は、図 1 の多層チューブ 1 を成形するための押出金型の断面を示したものである。シリンダー径 : 40 mm、 $L/D : 25$ の押出機が金型の外層材料入口 11 に接続されており、温度 260℃ で溶融しているフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) が外層材料入口 11 から注入され、外層材料流路 12 を通る。また、シリンダー径 : 30 mm、 $L/D : 25$ の押出機が金型の内層材料入口 13 に接続されており、温度 260℃ で溶融しているフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) とビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体 (B) のブレンドが内層材料入口 13 から注入され、内層材料流路 14 を通る。合流部 15 において、外層材料と内層材料が溶着され、金型出口 16 から、外層 3 がフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) であり、内層 2 がフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー (A) とビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体 (B) のブレンドである多層チューブ 1 が押出される。内層 2、外層 3 それぞれの厚さを 0.2 mm、0.8 mm とした。

【 0 0 3 0 】

[比較例 1]

図 1 に示される多層チューブを比較例 1 として用いた。外層 3 のフッ素ゴム系

熱可塑性エラストマー（A）としてダイキン工業（株）ダイエルサーモ T-530（硬度HDA67）を使用し、内層2にはフッ素系樹脂（B）の三元共重合体、住友スリーエム（株）THV500G（硬度HDA92～93）を使用した。その成形方法は上述した方法で行った。

【0031】

【物性評価】

上記の多層チューブを用いて、耐圧性、最小曲げ半径等の物性を測定した。その結果を表1に示す。耐圧性は、チューブの一方の端を堰止め、他方から圧力をかけとき、チューブが変形し始めた圧力を表す。曲げ半径RはチューブをU字型に曲げたとき曲がり部分先端につぶれが生じたときの半径をあらわす。屈曲時のしわの有無は、前記曲げ半径Rにチューブを曲げたときのチューブ内層のしわの有無を観察した。しわが見られなかったときを「○」、しわが出現したときを「×」で示す。

【0032】

【表1】

	耐圧 (MPa)	曲げ半径R (mm)	屈曲時しわ
実施例1	0.8	7.5	○
比較例1	0.6	9.0	×
(A) 単体	0.2	6.0	○

【0033】

表1に示すように、実施例1では、曲げ半径が一番小さい過酷な条件下においても、屈曲時のしわは見られなかった。さらに、実施例1は耐圧性も、もっともよい結果を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例による多層チューブの断面図である。

【図2】 図1の多層チューブを成形するための押出金型の断面図である。

【符号の説明】

- 1 チューブ
- 2 内層

3 外層

1 1 外層材料入口

1 2 外層材料流路

1 3 内層材料入口

1 4 内層材料流路

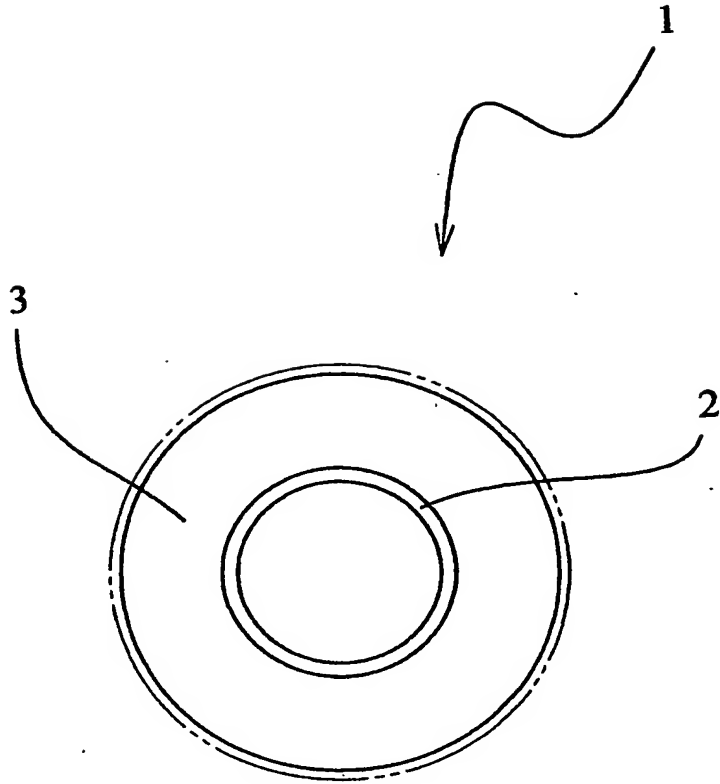
1 5 合流部

1 6 金型出口

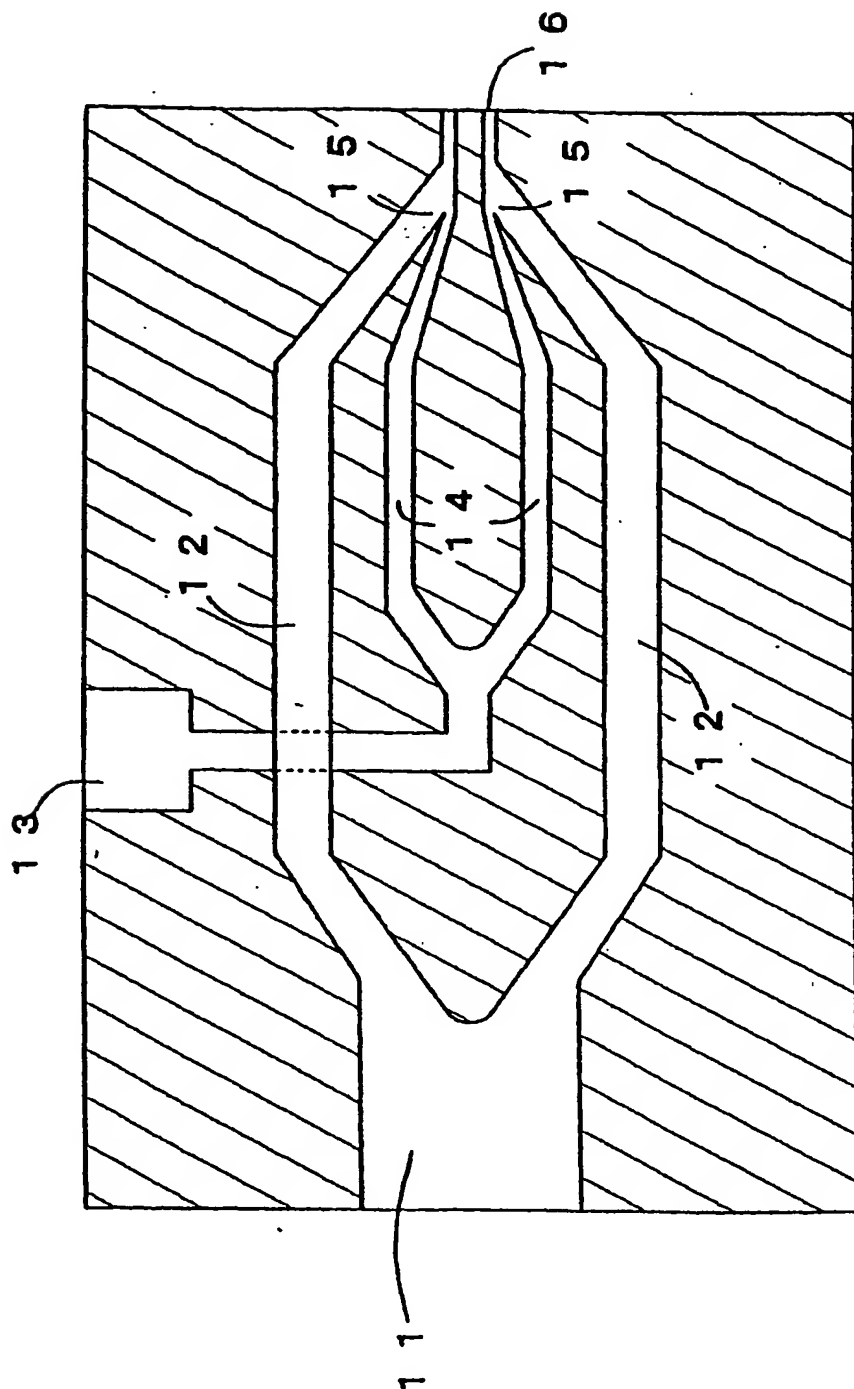
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の多層チューブに比して柔軟性、耐薬品性、チューブ内面のタック性が少なく、全体として、送液、送気時の内圧に対する耐圧性をもつ多層チューブを提供する。

【解決手段】 硬度が J I S K 7 2 1 5 に基づき測定した H D A 4 0 以上、H D A 7 0 以下である、ゴム相と結晶相の共重合からなるフッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）からなる外層 3 と、前記フッ素ゴム系熱可塑性エラストマー（A）と硬度が J I S K 7 2 1 5 に基づき測定した H D A 7 0 以上、H D D 8 0 以下のビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体（B）とのブレンドからなり、外層 3 の内面に積層された内層 2 とからなる多層チューブ 1。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 1 0 0 8 4 0 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 1 2 月 2 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市天王寺区上本町 5 丁目 3 番 1 6 号
氏 名 株式会社三ツ星